

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2021.112



开放科学(资源服务)标识码 OSID:



不同水泥掺量胶结钙质砂的导热性能及 微观结构分析

曾莎莎¹, 莫红艳¹, 谷建晓^{1,2}, 曾召田¹, 付慧丽¹, 梁珍¹

(1. 桂林理工大学广西岩土力学与工程重点实验室, 广西 桂林 541004;

2. 温州理工学院建筑与能源工程学院, 浙江 温州 325027)

摘要: 钙质砂的导热性能影响周围土体的传热过程, 引起不同环境温度下钙质砂的工程力学性能变化及灾害效应。基于热针法分析 5 种不同水泥掺量 ($P_s=5\%、7.5\%、10\%、12.5\%、15\%$) 胶结钙质砂的导热系数变化规律, 利用 SEM、MIP、NMR 技术综合揭示该过程中胶结钙质砂微观孔隙结构变化的本质特征, 在此基础上阐释热特性演化的微观机理。试验结果表明: 胶结钙质砂的导热系数 λ 随水泥掺量 P_s 的增大而递增, P_s 小于 10% 时, λ 呈线性递增, P_s 大于 10% 时, λ 增长缓慢; 随着水泥掺量 P_s 的增大, 胶结钙质砂中孔隙数量越来越少, 孔隙占比下降明显, 但 P_s 增大到 10% 后, 总孔隙面积、孔隙数量、孔隙率等微观孔隙结构参数变化减缓; 不同水泥掺量胶结钙质砂的导热系数 λ 与其微观孔隙结构变化呈负相关关系, 本质原因在于凝胶状的水泥水化产物连续填充了胶结钙质砂孔隙, 降低了其孔隙率, 改善了砂样内部传热, 宏观表现为其导热系数 λ 随水泥掺量 P_s 的增大而增大。

关键词: 胶结钙质砂; 导热系数; 水泥掺量; 孔隙结构; 微观机理

中图分类号: TU411.92 **文献标志码:** A **文章编号:** 2096-6717(2023)04-0065-09

Thermal conductivity and microstructure analysis of cemented calcareous sand with different cement contents

ZENG Shasha¹, MO Hongyan¹, GU Jianxiao^{1,2}, ZENG Zhaotian¹, FU Huili¹,
LIANG Zhen¹

(1. Guangxi Key Laboratory of Geotechnical Mechanics and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin

541004, Guangxi, P. R. China; 2. College of Architecture and Energy Engineering, Wenzhou University of

Technology, Wenzhou 325027, Zhejiang, P. R. China)

Abstract: The thermal conductivity of calcareous sand affects the heat transfer process of the surrounding soil and causes the change of engineering mechanical properties and disaster effects of calcareous sand at different

收稿日期: 2021-04-13

基金项目: 国家自然科学基金(41962014); 广西自然科学基金(2018GXNSFAA138182, 2018GXNSFDA281038)

作者简介: 曾莎莎(1982-), 女, 主要从事海洋地质工程研究, E-mail: zengshasha2016@163.com。

曾召田(通信作者), 男, 博士, 教授, E-mail: zengzhaotian@163.com。

Received: 2021-04-13

Foundation items: National Natural Science Foundation of China (No. 41962014); Natural Science Foundation of Guangxi (No. 2018GXNSFAA138182, 2018GXNSFDA281038)

Author brief: ZENG Shasha (1982-), main research interest: marine engineering geology, E-mail: zengshasha2016@163.com.

ZENG Zhaotian (corresponding author), PhD, professor, E-mail: zengzhaotian@163.com.

ambient temperatures. The variation law of thermal conductivity of cemented calcareous sand with five different cement contents ($P_s=5\%, 7.5\%, 10\%, 12.5\%, 15\%$) was analyzed based on hot needle method. SEM, MIP and NMR were used to comprehensively reveal the essential characteristics of micro-pore structure changes of cemented calcareous sand during the process above. On this basis, the microcosmic mechanism of the evolution of the thermal characteristics above was explained. The results show that the thermal conductivity (λ) of cemented calcareous sand increases with the increase of cement content (P_s). When P_s is less than 10% , λ increases linearly, and when P_s is more than 10% , λ increases slowly. With the increase of cement content (P_s), the number of pores in the cemented calcareous sand becomes less, and the proportion of pores decreases obviously. However, when P_s increases up to 10% , the change of micro-pore structure parameters such as total pore area, pore number and porosity stabilizes. The thermal conductivity (λ) of cemented calcareous sand with different cement contents is negatively correlated with the changes of their microscopic pore structure. The reason lies in that the gel-like cement hydration products continuously fill the pores of cemented calcareous sand, reducing its porosity and improving the heat transfer inside the sand sample. The macroscopic performance is that its thermal conductivity (λ) increases with the increase of cement content (P_s).

Keywords: cemented calcareous sand; thermal conductivity; cement content; pore structure; micro-mechanism

中国南海海域广泛分布着具有多孔隙、颗粒易破碎、易胶结等特征的钙质砂^[1]。近年来,学者们围绕钙质砂的工程地质特征^[2-3]、颗粒破碎性^[4-6]和物理力学性能^[7-12]等方面展开研究,取得了丰硕成果,但对于钙质砂导热性能方面的研究却鲜见报道。在中国南海岛礁如火如荼的建设过程中,海底油气管线、供气供热管道、埋地输电线缆、地铁公路隧道、热活性路堤、高放废物处置、能源桩等工程都需要掌握不同环境温度下钙质砂工程力学性能的变化规律及其引起的灾害效应^[13-14]。在上述工程实践中,钙质砂导热性能影响着周围土体的传热过程,是分析地层中能量平衡、热湿迁移规律和土壤温度分布特征等的一个关键因素,在各项工程设计和施工中必须加以考虑。

由于钙质砂含有丰富的内孔隙,颗粒破碎时,内孔隙释放转化为外孔隙,促使钙质砂微孔隙结构发生显著变化^[15-16]。随着外部环境的变化,空气、水、胶凝物在钙质砂孔隙中进行不同程度的释放、填充,三者的导热参数明显不同,最终引起钙质砂的热传导性能也发生显著改变。因此,钙质砂微孔隙结构是引起其热传导特性演变的本质原因。朱长歧等^[17]、蒋明镜等^[18]、曹培等^[19]、崔翔等^[20]分别利用扫描电镜(SEM)、压汞试验(MIP)、CT扫描等技术研究了钙质砂的微孔隙分布规律。SEM和CT扫描仅能定性地揭示颗粒形貌变化,MIP虽能定量划分出内、外孔隙含量,但由于钙质砂颗粒的易破碎性,MIP的进汞压力必然影响其孔隙结构变化,因此,迫切需要一种精确的无损检测技术对钙质砂

的微观孔隙结构进行定量分析。核磁共振(NMR)技术利用水中氢核(质子)的弛豫特性差异,获得土体水中质子产生的核磁共振信号;通过预先定标、参数反演,能够提供土体含水量、孔隙分布、渗透率等有关信息^[21-22]。但是,综合利用上述微观技术揭示钙质砂的微观结构特征及导热性能演化机理的研究却鲜见报道。

笔者基于热针法探讨不同水泥掺量胶结钙质砂的导热性能变化规律,利用SEM、MIP和NMR等微观技术综合揭示其微观孔隙结构变化的本质特征,在此基础上阐释不同水泥掺量胶结钙质砂导热性能演变的微观机理。

1 试验材料和方法

1.1 试验材料

试验所用钙质砂取自南海某岛屿,呈米白色,颗粒粒径一般均大于 0.075 mm 。通过室内土工试验测得钙质砂试样的基本物理性质指标,见表1。颗粒级配曲线如图1所示。胶结材料为425普通硅酸盐水泥粉末,其熟料的化学成分见表2。

1.2 试验方法

1.2.1 热特性试验原理及测试设备 胶结钙质砂的热特性测试采用美国Decagon公司生产的KD2 Pro土壤热特性分析仪,基于线热源理论,可归结于在无限大介质中有一恒定线热源的径向一维稳态导热的求解问题^[23]。试验选用SH-1双针传感器,由2根平行的不锈钢针构成,间距为 6 mm ,其中一根针体内含线性加热源,另一根针体内含温度测量元件热

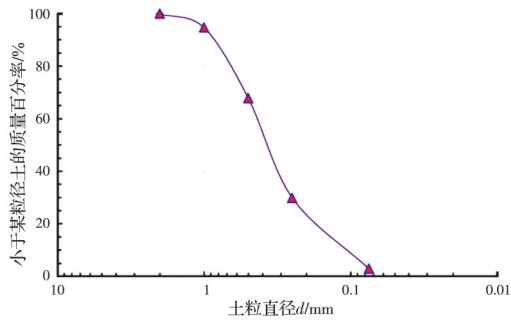


图 1 钙质砂的粒径级配曲线

Fig. 1 Particle size distribution curve of calcareous sand

表 1 钙质砂的基本物理性质指标

Table 1 Basic physical properties of calcareous sand

比重 G_s	最小孔隙比 e_{min}	最大孔隙比 e_{max}	相对密实度 D_r	不均匀系数 C_u (d_{60}/d_{10})
2.73	0.7	1.29	0.53	3.04

表 2 水泥熟料的主要化学成分

Table 2 Main chemical components of cement clinker %

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
62~67	20~24	4~7	2.5~6

电偶。测量时加热探针产生热脉冲,主机监控器将采集到热电偶对热脉冲产生的温度响应,测试过程如图 2 所示。采用非线性最小二乘法对测试结果进行优化拟合,得出导热系数 λ 。

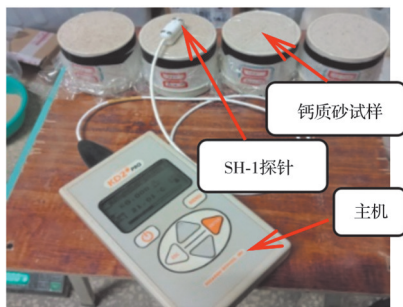


图 2 胶结钙质砂的热特性参数测试过程

Fig. 2 Test process of thermo-physical parameters of cemented calcareous sand

1.2.2 SEM 试验原理及测试设备 SEM 试验是利用聚焦电子在试样表面逐点扫描成像,二次电子信号被探测器吸收并转换,得到反映试样表面形貌的二次电子像。

试验采用英国牛津公司生产的 S-4800 型场发射扫描电子显微镜,放大倍数范围为 $25 \sim 8 \times 10^5$ 倍。SEM 图像处理采用颗粒(孔隙)及裂隙图像识别与

分析系统(PCAS),该软件能自动识别电镜扫描图像中的各类孔隙和裂隙,并快速有效地获得测试样品的几何统计参数。

1.2.3 MIP 试验原理及测试设备 MIP 试验测定岩土材料孔隙分布的依据是非浸润性液体(水银)在没有压力作用时不会流入固体孔隙,圆柱形孔隙注入液体(水银)所需压力大小根据 Washburn 公式计算。

$$p = (-2\sigma \cos \theta) / r \quad (1)$$

式中: p 为外界施加给水银的压力,kPa; σ 为水银的表面张力,25 °C时取 48.42 Pa; θ 为水银与固体材料的接触角,140°; r 为圆柱形孔隙半径, μm 。

利用压汞仪将水银用不同压力注入到钙质砂孔隙中,记录每一级压力时的进汞量,利用式(1)将压力换算为半径,得出钙质砂中孔隙分布结果。

试验采用美国麦克公司生产的 AutoPore 9500 全自动压汞仪,最大注汞压力可达 414 MPa,孔径测量范围为 0.003~360 μm 。

1.2.4 NMR 试验原理及测试设备 余安明等^[24]认为,对于水泥胶凝材料,横向弛豫时间 T_2 主要受表面弛豫的影响,即

$$\frac{1}{T_2} = \rho_2 \left(\frac{S}{V} \right) \quad (2)$$

式中: ρ_2 为表面弛豫率,取 12 nm/ms; $S/V = F_s/r$,与孔隙的尺寸和形状有关, F_s 为形状因子,假设孔隙为柱状孔, $F_s = 2$, r 为孔隙半径。于是,式(2)可简化为

$$r = 24T_2 \quad (3)$$

因此,NMR 技术反演的水泥胶结钙质砂的孔隙粒径(孔径 d)近似为

$$d = 2r = 48T_2 \quad (4)$$

试验采用苏州纽迈公司生产的 MacroMR12-110H-I 核磁共振仪。

1.3 试验过程

1)材料准备。将过 2 mm 筛并做脱盐处理^[25]后的钙质砂放入 120 °C 烘箱中烘干至恒重。按照不同水泥掺量 P_s (5%、7.5%、10%、12.5%、15%)^[9]将称量好的干燥钙质砂与水泥粉分别装入 5 个容器中拌和均匀,按水灰比 $W/C = 0.6$ 将一定质量的蒸馏水喷洒入混合料中并快速搅拌,共准备 5 种混合料。

2)试样制备。采用静压法,将上述拌和均匀的钙质砂、水泥混合料按照干密度 $\rho_d = 1.2 \text{ g/cm}^3$ 分层击实到 PTFE 材料(聚四氟乙烯,防止对 NMR 试验结果产生影响)加工成的模具(高 $h = 60 \text{ mm}$,直

径 $d=75\text{ mm}$) 中, 每种混合料制备 2 个相同试样(质量差小于 2 g), 一个试样用于测定导热系数, 另一个试样用于 SEM、MIP、NMR 微观试验。全部试样编号见表 3。

表 3 胶结钙质砂试样编号

水泥掺量 $P_s/\%$	热特性测试试样编号	微观试验试样编号
5.0	S1	S6
7.5	S2	S7
10.0	S3	S7
12.5	S4	S8
15.0	S5	S9

3) 试样养护。将制备好的试样连同 PTFE 模具上下两端用等直径的透水石密封, 放入盛满水的养护箱中, 置于恒温 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 的空调房中饱水养护 28 d。

4) 导热系数测试。养护结束后, 将试样 S1~S5 取出, 拭去周围附着水, 采用 KD2 Pro 土壤热分析仪测试其导热系数(见图 2)。

5) NMR 试验。养护结束, 将试样 S6~S10 取出, 拭去周围附着水, 按试验规程进行 NMR 试验。

6) SEM/MIP 试验。NMR 试验后, 立即取出试样, 切割成 $1.0\text{ cm}\times 1.0\text{ cm}\times 1.0\text{ cm}$ 左右的小样品, 快速放入 $-196\text{ }^\circ\text{C}$ 液氮冷却 15 min, 在 $-50\text{ }^\circ\text{C}$ 状态下抽真空冷冻干燥 24 h, 然后按各自试验规程分别进行 SEM/MIP 试验。

2 试验结果与讨论

2.1 热特性试验结果分析

胶结钙质砂导热系数 λ 随水泥掺量 P_s 的变化曲线如图 3 所示。

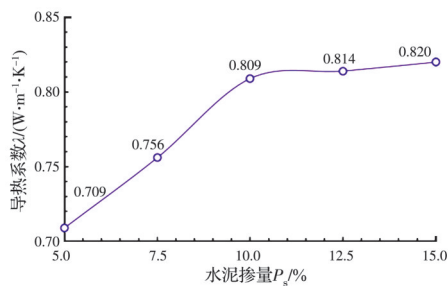


图 3 胶结钙质砂导热系数随水泥掺量的变化曲线
Fig. 3 Variation curves of thermal conductivity of cemented calcareous sand with cement contents

由图 3 可知, 胶结钙质砂的导热系数 λ 随水泥掺量 P_s 的增加而递增, 二者呈正相关; P_s 由 5% 增大到 10% 时, λ 呈线性递增趋势; P_s 大于 10% 后, λ

呈缓慢增长趋势。这一现象可以由水泥的水化过程^[26](图 4) 进行解释: 水泥水化反应生成的水化硅酸钙(C-S-H)、铝酸钙水化物(C-A-H)等凝胶状产物不断增多, 膜层增厚并互相连接, 构成网状结构, 不断填充在钙质砂和水泥颗粒之间的孔隙中, 由于钙质砂是含有内孔隙的特殊岩土介质, 水化产物也会填充在钙质砂内部孔隙中, 水化产生的水化硅酸钙和水化铝酸钙将钙质砂颗粒包裹并连接成网状结构, 即胶结砂样内部的孔隙率减小, 颗粒之间接触面积变大, 导热途径增多, 致使导热系数增大; 水泥掺量 P_s 越大, 水化反应生成的凝胶状产物越多, 孔隙填充越充分, 胶结砂样孔隙率越低, 胶结程度越好, 因此, 其导热系数 λ 越大。随着 P_s 增大到某一值, 水化胶凝产物将胶结钙质砂内的孔隙全部填充, 上述因素对钙质砂导热系数的影响效果将逐渐减弱, 因此, λ 随 P_s 的增长趋势也将减缓。

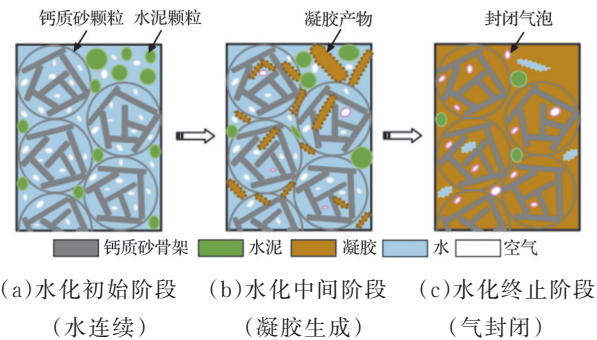


图 4 水泥胶结钙质砂水化过程示意图

Fig. 4 Schematic diagram of hydration process of cement-cemented calcareous sand

2.2 微观试验结果

由上述分析可知, 胶结钙质砂的热传导特性随水泥掺量 P_s 的变化规律本质上取决于胶结钙质砂微观孔隙大小和数量的变化。因此, 借助 SEM、MIP、NMR 等技术对试验过程中胶结钙质砂的微观结构及形貌特征进行深入分析, 揭示胶结钙质砂传热特性产生的微观机理。选取 $P_s=5\%$ 、 10% 、 15% 时的试验数据进行分析。

2.2.1 SEM 试验结果分析 图 5 为不同水泥掺量胶结钙质砂的 SEM 图像, 为了对比, 将天然钙质砂 ($P_s=0\%$) 一起分析。

由图 5 可知, 天然钙质砂 ($P_s=0\%$) 含有丰富的内孔隙结构, 即单个颗粒表面仍有许多发达的内孔隙(图 5(a)), 这些内孔隙的存在是钙质砂与陆源石英砂物理力学特性不同的根本原因。水泥胶结钙质砂颗粒表面附着许多凝胶物质, 这些由水泥水化

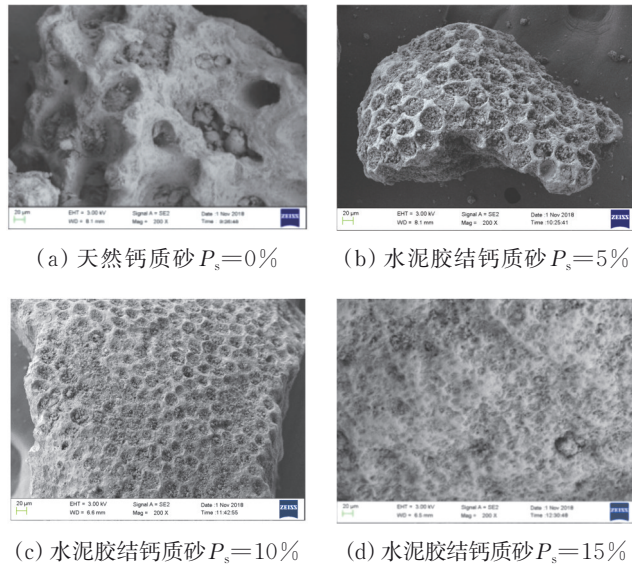


图 5 SEM 图像($\times 200$)
 Fig. 5 SEM images($\times 200$)

生成的凝胶产物将钙质砂颗粒骨架牢牢连接在一起,构成“粒状·镶嵌·胶结”的空间结构(图 5(b)~(d))。进一步观察可知,天然钙质砂颗粒表面分布着很多连通孔隙(图 5(a)),随着水泥掺量的增大,钙质砂颗粒表面的孔隙逐渐被填充: $P_s=5\%$ 时,图 5(b)中可清晰观察到钙质砂颗粒表面孔隙,水化反应生成的胶凝产物填充其中,占据了相当部分的孔隙体积; $P_s=10\%$ 时,水化胶凝产物进一步填充钙质砂颗粒的表面孔隙,部分连通孔隙完全被填平,相比 $P_s=5\%$ 时,孔隙尺寸显著变小,小孔隙数量明显增多,说明水化胶凝产物对钙质砂的胶结效果良好,形成了致密的胶结物,如图 5(c)所示; $P_s=15\%$ 时,钙质砂颗粒表面孔隙已经完全被水化胶凝产物填充,形成了致密的胶结覆盖层,图 5(d)中几乎看不到明显的钙质砂颗粒外部孔隙。由此可知,水泥掺量 P_s 越大,钙质砂的胶结程度越高。

为了进一步分析试验样品的微观孔隙结构变化,运用 PCAS 软件^[27]对上述 SEM 图像进行处理,得到孔隙的统计参数,见表 4。

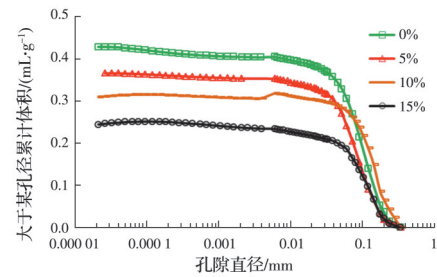
2.2.2 MIP 试验结果分析 图 6 为不同水泥掺量胶结钙质砂的 MIP 试验曲线。由图 6(a)可以看出,随着孔径的增大,孔隙体积累计曲线先保持平稳,当孔径到达 0.01 mm 时曲线急剧下降,说明天然钙质砂和水泥胶结钙质砂试样的孔隙粒径大多集中在 0.01 mm 以上。随着水泥掺量 P_s 的增大,试样的孔隙累计体积不断减小,无水泥掺入(天然钙质砂)的试样孔隙累计体积最大,水泥掺量 15% 的试样孔

表 4 天然钙质砂和水泥胶结钙质砂孔隙统计参数

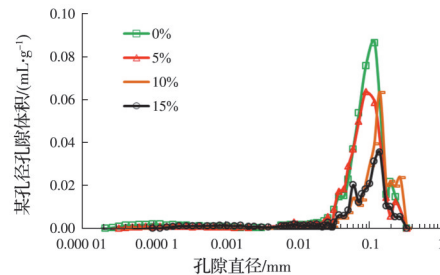
Table 4 The pore statistical parameters of natural calcareous sand and cement-cemented calcareous sand

孔隙统计参数	水泥胶结钙质砂			
	天然钙质砂 $P_s=0\%$	$P_s=5\%$	$P_s=10\%$	$P_s=15\%$
图像面积	714 752	714 752	714 752	714 752
总孔隙区域面积	239 299	54 792	6 390	5 349
孔隙数量	264	69	11	8
孔隙占比/%	33.48	7.67	0.89	0.75

隙累计体积最小,具体数据见表 5。图 6(b)反映了胶结钙质砂中不同粒径孔隙的分布情况,由图可知,不同水泥掺量胶结钙质砂中孔隙均分布在 0.1 mm 粒径附近,以此为中心形成一个驼峰形的主分布区;随着水泥掺量的增大,该驼峰形分布曲线的峰值点逐渐降低,分布区面积逐渐减小,表明胶结钙质砂中孔隙不断减少。



(a) 大于某孔径的孔隙体积累计曲线



(b) 孔隙含量分布曲线

图 6 胶结钙质砂的孔径分布曲线

Fig. 6 Pore size distribution curves of cemented calcareous sand

由表 5 可知,胶结钙质砂的孔隙结构特征参数(总进汞体积、总孔面积和孔隙率)均随着水泥掺量 P_s 的增大不断减小,与 SEM 试验得到的孔隙统计参数变化规律一致。

2.2.3 NMR 试验结果分析 不同水泥掺量胶结钙质砂的 NMR 曲线如图 7 所示。由图 7 可知,NMR 曲线均呈现出 3 个不同峰值的波峰,以 $T_2=$

表 5 胶结钙质砂孔隙结构特征参数统计表

Table 5 The pore statistical parameters of cemented calcareous sand

水泥掺量 $P_s/\%$	总进汞体积/ ($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$)	总孔面积/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	孔隙率/ $\%$
0	0.40	18.68	51.82
5	0.35	12.71	43.96
10	0.29	8.88	36.08
15	0.27	7.69	34.64

1.38、126、4 000 ms 为分界点,可将所有 NMR 曲线划分为 3 个区域(区域 I、II、III,每个区域分别包含 1 个波峰),其中,1.38 ms 是水泥水化作用所能分割的最小孔径对应的 T_2 值^[28];126 ms 为 2 个相邻波峰之间的波谷,即 2 个不同孔径范围的分界点。根据式(4)可分别计算出上述 3 个 T_2 值对应的孔径 d ,依次为 66.24、 6.05×10^3 、 1.92×10^5 nm。由此可知,3 个区域代表的孔隙粒径范围分别为微孔隙区域 I($d < 66.24$ nm)、小孔隙区域 II($66.24\sim 6.05\times 10^3$ nm)和大孔隙区域 III($6.05\times 10^3\sim 1.92\times 10^5$ nm)。谷建晓^[28]认为,区域 I 微孔隙变化主要来源于水泥水化生成的胶凝物本身的孔隙,区域 II、III 的小、大孔隙变化反映了钙质砂自身原生孔隙被水泥水化胶凝物分割、填充的情况。

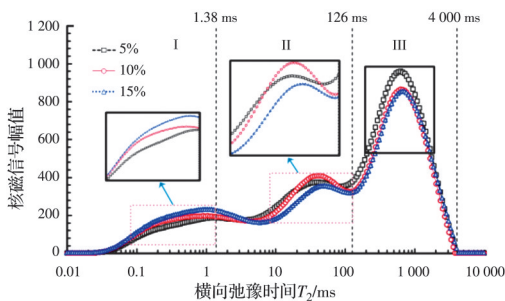


图 7 不同水泥掺量胶结钙质砂的 NMR 曲线

Fig. 7 NMR curves of cemented calcareous sand with different cement contents

区域 I 内核磁信号随着 P_s 的增大而增加,即孔径小于 66.24 nm 的微孔隙随着 P_s 的增大而增多,由前述分析可知,这部分孔隙主要来源于水泥水化的胶凝产物,因此,这部分孔隙的变化情况表明,随着 P_s 的增大,水泥水化反应加剧,生成的胶凝产物增多。区域 II 内水泥掺量 5% 的胶结钙质砂由于水泥含量低而停止水化反应,水泥掺量 15% 的胶结钙质砂由于水泥含量高,前期水化反应剧烈而此时水化反应已停止,但水泥掺量 10% 的胶结钙质砂由于水泥含量适中,这个时期水化反应仍在继续进行,仍

有水化胶凝物产生,此阶段水泥掺量 10% 的胶结钙质砂核磁信号最强。区域 III 内核磁信号随着 P_s 的增大而减少,表明水泥胶凝物逐步填充了钙质砂孔隙,胶结钙质砂样内部的孔隙率减小,密度变大; P_s 越大,效果越显著。这与上文中对水泥掺量 P_s 对胶结钙质砂导热系数 λ 的影响机理的解释一致。

为了将 NMR 试验结果定量化,以便更好地反映胶结钙质砂的孔隙结构变化情况,将图 7 中各区域的核磁信号幅度与 T_2 围成的面积进行统计,如表 6 所示。

表 6 不同水泥掺量胶结钙质砂的 T_2 曲线面积Table 6 T_2 curve areas of cemented calcareous sand with different cement contents

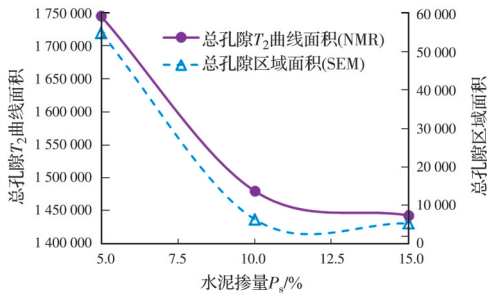
区域	对应孔径 $d/$ nm	水泥掺量 P_s		
		5%	10%	15%
I	< 66.24	217	465	759
II	$66.24\sim 6.05\times 10^3$	42 955	63 876	35 687
III	$6.05\times 10^3\sim 1.92\times 10^5$	1 701 898	1 415 785	1 406 892
总孔隙		1 745 070	1 480 126	1 443 338

由表 6 可知,随着水泥掺量 P_s 的增大,区域 I 的微孔隙数量逐步增加,区域 II 中水泥掺量 10% 的胶结钙质砂小孔隙数量最多,区域 III 的大孔隙数量逐渐减少。胶结钙质砂中总孔隙数量越来越少,当水泥掺量由 5% 变化到 10% 时,总孔隙数量减少最显著,减幅高达 12.7%,随着水泥掺量的增大,减少幅度逐渐变缓, $P_s=10\%$ 和 $P_s=15\%$ 时,两者的总孔隙数量变化甚微,这与前面的宏观分析一致。

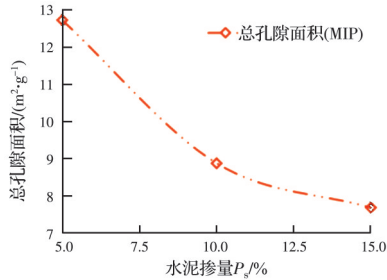
2.3 试验结果对比分析

2.3.1 胶结钙质砂的微观孔隙结构变化 上述分析表明,由于测试原理不同,SEM、MIP、NMR 技术对胶结钙质砂微观孔隙结构参数的统计方法不一样,但是各自的统计参数均能反映出不同水泥掺量胶结钙质砂微观孔隙结构的变化特征。为了更充分说明这一问题,将上述 3 种试验中相同(或相近)的统计参数进行对比分析。

图 8 为 3 种水泥掺量(5%、10%、15%)胶结钙质砂的总孔隙面积变化曲线。由图 8 可知,SEM、MIP、NMR 试验反映的总孔隙面积均呈现出统一的变化趋势:水泥掺量 P_s 由 5% 增加到 10% 时,总孔隙面积呈直线递减; P_s 由 10% 增加到 15% 时,总孔隙面积呈缓慢递增趋势。SEM 和 MIP 试验反映的不同水泥掺量胶结钙质砂的孔隙率变化曲线(图 9)也呈类似的变化规律。



(a) SEM 和 NMR 试验



(b) MIP 试验

图 8 不同水泥掺量胶结钙质砂的总孔隙面积变化曲线

Fig. 8 Total pore area curves of cemented calcareous sand with different cement content

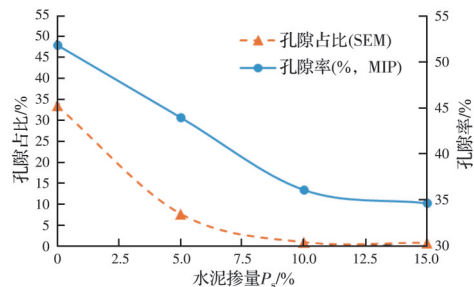


图 9 不同水泥掺量胶结钙质砂的孔隙率变化曲线

Fig. 9 Void ratio change curves of cemented calcareous sand with different cement content

综上,随着水泥掺量 P_s 的增大,胶结钙质砂中孔隙数量越来越少,孔隙占比下降明显,随着水泥掺量的增大,下降幅度逐渐变缓, $P_s=10\%$ 和 $P_s=15\%$ 时,总孔隙面积、孔隙数量、孔隙率等参数均变化甚微,与前文的宏观分析一致。

2.3.2 胶结钙质砂的导热系数与微观孔隙变化对比分析图 3 和图 8、图 9 可知,随着水泥掺量 P_s 的增大,胶结钙质砂的导热系数 λ 先线性递增后缓慢增长,其内部微观孔隙先线性递减后缓慢减少,二者之间表现出明显的负相关关系,根本原因在于:随着水泥掺量 P_s 递增,胶结钙质砂中孔隙不断被水化产生的胶凝物填充,引起孔隙率下降,胶结程度

提高,促进了热量传递,宏观上表现为导热系数 λ 不断增大。随着 P_s 增大到某一值,水化胶凝产物将胶结钙质砂内的孔隙全部填充,上述因素对钙质砂导热系数的影响效果逐渐变弱,因此, λ 随 P_s 的增长趋势也减缓。

3 结论

1) 胶结钙质砂的导热系数 λ 随水泥掺量 P_s 的增大而递增,呈正相关关系; P_s 由 5% 变化到 10% 时, λ 呈线性递增趋势; P_s 大于 10% 后, λ 随 P_s 呈缓慢增长趋势。

2) 综合分析 SEM、MIP 和 NMR 试验发现,随着水泥掺量 P_s 的增大,胶结钙质砂中孔隙数量越来越少,孔隙占比下降明显,随着 P_s 的增大,下降幅度逐渐变缓, P_s 增大到 10% 后,总孔隙面积、孔隙数量、孔隙率等微孔隙结构参数均变化甚微。

3) 随着水泥掺量 P_s 的增大,胶结钙质砂的导热系数 λ 与微观孔隙结构变化呈负相关,原因在于:随着水泥水化胶结过程的发展,凝胶状水化产物连续填充在胶结钙质砂孔隙中,导致其孔隙率降低,改善了砂样内部传热,宏观表现为胶结钙质砂的导热系数 λ 随着胶结程度的提高而递增,这些宏观现象都可从胶结钙质砂的微观孔隙结构变化得到合理解释。

参考文献

[1] 汪稔, 宋朝景, 赵焕庭, 等. 南海群岛珊瑚礁工程地质 [M]. 北京: 科学出版社, 1997.
WANG R, SONG C J, ZHAO H T, et al. Engineering geology of coral reefs in Nansha Islands [M]. Beijing: Science Press, 1997. (in Chinese)

[2] 孙宗勋. 南沙群岛珊瑚砂工程性质研究 [J]. 热带海洋, 2000, 19(2): 1-8.
SUN Z X. Engineering properties of coral sands in Nansha Islands [J]. Tropic Oceanology, 2000, 19(2): 1-8. (in Chinese)

[3] 袁征, 余克服, 王英辉, 等. 珊瑚礁岩土的工程地质特性研究进展 [J]. 热带地理, 2016, 36(1): 87-93.
YUAN Z, YU K F, WANG Y H, et al. Research progress in the engineering geological characteristics of coral reefs [J]. Tropical Geography, 2016, 36(1): 87-93. (in Chinese)

[4] SHAHNAZARI H, REZVANI R. Effective parameters for the particle breakage of calcareous sands: An experimental study [J]. Engineering Geology, 2013, 159: 98-105.

- [5] CHOO H, KWON M, TOUITI L, et al. Creep of calcareous sand in Tunisia: Effect of particle breakage at low stress level [J]. *International Journal of Geo-Engineering*, 2020, 11(1): 1-5.
- [6] 吕亚茹, 王冲, 黄厚旭, 等. 珊瑚砂细观颗粒结构及破碎特性研究[J]. *岩土力学*, 2021, 42(2): 352-360.
LV Y R, WANG C, HUANG H X, et al. Study on particle structure and crushing behaviors of coral sand [J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2021, 42(2): 352-360. (in Chinese)
- [7] 刘崇权, 杨志强, 汪稔. 钙质土力学性质研究现状与进展[J]. *岩土力学*, 1995, 16(4): 74-84.
LIU C Q, YANG Z Q, WANG R. The present condition and development in studies of mechanical properties of calcareous soils [J]. *Rock and Soil Mechanics*, 1995, 16(4): 74-84. (in Chinese)
- [8] 刘汉龙, 肖鹏, 肖杨, 等. MICP胶结钙质砂动力特性试验研究[J]. *岩土工程学报*, 2018, 40(1): 38-45.
LIU H L, XIAO P, XIAO Y, et al. Dynamic behaviors of MICP-treated calcareous sand in cyclic tests [J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2018, 40(1): 38-45. (in Chinese)
- [9] 王丽, 鲁晓兵, 王淑云, 等. 钙质砂的胶结性及对力学性质影响的实验研究[J]. *实验力学*, 2009, 24(2): 133-143.
WANG L, LU X B, WANG S Y, et al. Experimental investigation on cementation of calcareous sand and its basic mechanical characteristics [J]. *Journal of Experimental Mechanics*, 2009, 24(2): 133-143. (in Chinese)
- [10] JAFARIAN Y, JAVDANIAN H. Dynamic properties of calcareous sand from the Persian gulf in comparison with siliceous sands database [J]. *International Journal of Civil Engineering*, 2020, 18(2): 245-249.
- [11] LIU L, LIU H L, STUEDLEIN A W, et al. Strength, stiffness, and microstructure characteristics of biocemented calcareous sand [J]. *Canadian Geotechnical Journal*, 2019, 56(10): 1502-1513.
- [12] 郑俊杰, 吴超传, 宋杨, 等. MICP胶结钙质砂的强度试验及强度离散性研究[J]. *哈尔滨工程大学学报*, 2020, 41(2): 250-256.
ZHENG J J, WU C C, SONG Y, et al. Strength test and dispersion of strength of MICP cemented calcareous sand [J]. *Journal of Harbin Engineering University*, 2020, 41(2): 250-256. (in Chinese)
- [13] 何绍衡, 夏唐代, 李玲玲, 等. 温度效应对珊瑚礁砂抗剪强度和颗粒破碎演化特性的影响研究[J]. *岩石力学与工程学报*, 2019, 38(12): 2535-2549.
HE S H, XIA T D, LI L L, et al. Influence of temperature effect on shear strength and particle breaking evolution characteristics of coral reef sand [J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2019, 38(12): 2535-2549. (in Chinese)
- [14] LIU H, LIU H L, XIAO Y, et al. Effects of temperature on the shear strength of saturated sand [J]. *Soils and Foundations*, 2018, 58(6): 1326-1338.
- [15] 刘汉龙, 马国梁, 赵常, 等. 微生物加固钙质砂的宏观力学机理[J]. *土木与环境工程学报(中英文)*, 2020, 42(4): 205-206.
LIU H L, MA G L, ZHAO C, et al. Macro- and micro-mechanical regime of biotreated calcareous sand [J]. *Journal of Civil and Environmental Engineering*, 2020, 42(4): 205-206. (in Chinese)
- [16] 董博文, 刘士雨, 高歆雨, 等. 海水环境下微生物诱导磷酸盐沉淀加固钙质砂效果评价[J]. *土木与环境工程学报(中英文)*, 2020, 42(6): 205-206.
DONG B W, LIU S Y, GAO X Y, et al. Evaluation of effect of microbial induced struvite precipitation strengthening calcareous sand in seawater environment [J]. *Journal of Civil and Environmental Engineering*, 2020, 42(6): 205-206. (in Chinese)
- [17] 朱长歧, 陈海洋, 孟庆山, 等. 钙质砂颗粒内孔隙的结构特征分析[J]. *岩土力学*, 2014, 35(7): 1831-1836.
ZHU C Q, CHEN H Y, MENG Q S, et al. Microscopic characterization of intra-pore structures of calcareous sands [J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2014, 35(7): 1831-1836. (in Chinese)
- [18] 蒋明镜, 吴迪, 曹培, 等. 基于SEM图片的钙质砂连通孔隙分析[J]. *岩土工程学报*, 2017, 39(Sup1): 1-5.
JIANG M J, WU D, CAO P, et al. Connected inner pore analysis of calcareous sands using SEM [J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2017, 39(Sup1): 1-5. (in Chinese)
- [19] 曹培, 丁志军. 基于MIP和CT试验的钙质砂孔隙分布特征研究[J]. *水利与建筑工程学报*, 2019, 17(3): 55-59.
CAO P, DING Z J. Pore distribution of calcareous sand by MIP and CT scan methods [J]. *Journal of Water Resources and Architectural Engineering*, 2019, 17(3): 55-59. (in Chinese)
- [20] 崔翔, 胡明鉴, 朱长歧, 等. 珊瑚砂三维孔隙微观特性研究[J]. *岩土力学*, 2020, 41(11): 3632-3640, 3686.
CUI X, HU M J, ZHU C Q, et al. Study on the microscopic characteristics of three-dimensional pores in coral sand [J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2020, 41(11): 3632-3640, 3686. (in Chinese)
- [21] TIAN H H, WEI C F, WEI H Z, et al. An NMR-based analysis of soil: Water characteristics [J]. *Applied Magnetic Resonance*, 2014, 45(1): 49-61.

- [22] 田慧会, 韦昌富. 基于核磁共振技术的土体吸附水含量测试与分析[J]. 中国科学: 技术科学, 2014, 44(3): 295-305.
TIAN H H, WEI C F. A NMR-based testing and analysis of adsorbed water content [J]. Scientia Sinica (Technologica), 2014, 44(3): 295-305. (in Chinese)
- [23] 张延军, 于子望, 黄芮, 等. 岩土热导率测量和温度影响研究[J]. 岩土工程学报, 2009, 31(2): 213-217.
ZHANG Y J, YU Z W, HUANG R, et al. Measurement of thermal conductivity and temperature effect of geotechnical materials [J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2009, 31(2): 213-217. (in Chinese)
- [24] 余安明, 姚武. 基于低场核磁共振技术的水泥浆体孔结构与比表面积的原位表征[J]. 武汉理工大学学报, 2013, 35(10): 11-15.
SHE A M, YAO W. Characterization of microstructure and specific surface area of pores in cement paste by low field nuclear magnetic resonance technique [J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2013, 35(10): 11-15. (in Chinese)
- [25] 胡明鉴, 蒋航海, 崔翔, 等. 钙质砂电导率与相关性问题的初探[J]. 岩土力学, 2017, 38(Sup2): 158-162.
HU M J, JIANG H H, CUI X, et al. Preliminary study of conductivity and correlation problems of calcareous sand [J]. Rock and Soil Mechanics, 2017, 38(Sup2): 158-162. (in Chinese)
- [26] 李林香, 谢永江, 冯仲伟, 等. 水泥水化机理及其研究方法[J]. 混凝土, 2011, (6): 76-80.
LI L X, XIE Y J, FENG Z W, et al. Cement hydration mechanism and research methods [J]. Concrete, 2011, (6): 76-80. (in Chinese)
- [27] 张丙树, 顾凯, 李金文, 等. 钙质砂破碎过程及其微观机制试验研究[J]. 工程地质学报, 2020, 28(4): 725-733.
ZHANG B S, GU K, LI J W, et al. Study on crushing process and microscopic mechanism of calcareous sand [J]. Journal of Engineering Geology, 2020, 28(4): 725-733. (in Chinese)
- [28] 谷建晓. 胶结钙质砂的力学性质[D]. 广西 桂林: 桂林理工大学, 2020.
GU J X. The mechanical properties of cemented calcareous sand [D]. Guilin, Guangxi: Guilin University of Technology, 2020. (in Chinese)

(编辑 黄廷)